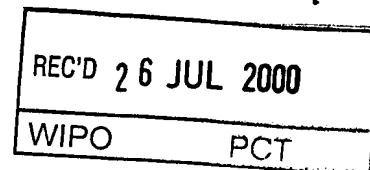


09/926579

5
4-24-02

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

EP 00 / 4694

Aktenzeichen: 199 23 959.2

Anmeldetag: 25. Mai 1999

Anmelder/Inhaber: Giesecke & Devrient GmbH, München/DE

Bezeichnung: Wertdokument

IPC: B 44 F, G 06 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

- Die Erfindung betrifft ein Wertdokument, wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer
- 5 lumineszierenden Substanz. Die Erfindung betrifft ferner ein Sicherheitselement mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz sowie ein Verfahren zur Markierung von Produkten, wobei das Produkt mit einer lumineszierenden Substanz versehen wird.
- 10 Zur Markierung von Produkten werden insbesondere für Sicherheitsanwendungen seit langem lumineszierende Substanzen eingesetzt. Der Vorteil einer derartigen Markierung liegt darin, dass bei geeigneter Beleuchtung des markierten Objekts die lumineszierenden Substanzen mit hoher Intensität emittieren und damit detektierbar sind, während Bereiche ohne die lumi-
- 15 neszierenden Substanzen im Wesentlichen dunkel erscheinen. Auf diese Weise lassen sich die Markierungen mit hoher Empfindlichkeit nachweisen. Zur Markierung wurden in der Vergangenheit zahlreiche Lumineszenzstoffe eingesetzt, die sehr breite Emissionsbanden besitzen. Typisch ist dies insbe-
- 20 sondere für organische Farbstoffe, deren Lumineszenzlinienbreiten einige 50 nm und mehr betragen können. Ähnliche Linienbreiten besitzen auch viele klassische anorganische Lumineszenzstoffe.
- EP 0.522 627 A1 bzw. DE 41 220 09 beschreibt die Herstellung lumineszenzfähiger Molekularsiebe und deren Verwendung als Lampenleuchtstoff. Per
- 25 Diffusion in Lösung werden die Reaktanden (Komplexbildner und Seltenerdionen) in die Hohlräume von Zeolithen eingebracht, wo sie zu Chelatkomplexen abreagieren. Der Chelatkomplex ist im Inneren der Hohlräume fixiert.
- 30 Des Weiteren sind farbige Molekularsiebe, die Metallsalze als farbgebende Komponente enthalten, seit langem unter dem Namen „Ultramarinfarb-

stoffe/ -pigmente bekannt (Deutsches Reichspatent Nr. 1, 1877). Diese rein anorganischen Systeme werden beispielsweise durch Erhitzen von Zeolith-Molekularsieben mit Alkalimetallsulfiden in nicht oxidierender Atmosphäre und anschließend in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen über 300°C hergestellt (JP-A-63-017 217; JP-A55-071 762).

Organische Farbstoffe werden in der Regel durch Behandeln von farblosen Molekularsieben mit Farbstofflösungen auf die Molekularsiebe aufgebracht (siehe z.B. JP-A-63-0 17 217; JP-A-53-0 22 094 und JP-A-75-0 08 462). Dabei besteht insbesondere bei nur schwach an das Molekularsiebgerüst adsorbier-
ten neutralen Farbstoffen die Gefahr, dass diese bei Zugabe von Lösungsmitteln wieder von dem Molekularsieb abgewaschen werden. Eine Verbesserung der Haftung wird mit stark basischen Farbstoffen erreicht. Der Einsatz von Pigmenten, bestehend aus einem anorganischen Träger (oftmals
Schichtmineralien, Zeolithe oder zeolithähnliche Materialien) und einem adsorbierten Färbemittel, in Lacken und Dispersionsfarben ist bekannt (JP-PS-75-0 08 452). Beim Einsatz dieser Pigmente ist es notwendig, die Zusammensetzung der Farbe so zu wählen, dass das Farbpigment nicht mit dem umgebenden Medium reagiert, in dem verwendeten Lösungsmittel unlöslich ist und einheitlich sedimentiert, was insbesondere bei Mischfarben von Bedeutung ist. Dadurch werden viele für die Farbherstellung interessante Löse- und Bindemittel ausgeschlossen und die Möglichkeiten der Mischfarbenherstellung unter Verwendung der beschriebenen Pigmente stark eingeschränkt.

25

Die genannten Nachteile werden durch eine irreversible Fixierung von Farbstoffen in den Hohlräumen von geeigneten Molekularsieben umgangen. DE 41 26 461 beschreibt die Herstellung solcher Materialien sowie deren Einsatz als Pigment und optischen Datenspeicher. Farbstoffe, wie z.B. Phtha-

locyanine, Phenoxazine, Azofarbstoffe usw. werden irreversibel fixiert, indem das Molekularsieb um den Farbstoff herum in-Situ gebildet wird. Diese Technik wird allgemein als „Crystallisation-Inclusion“ bezeichnet

(G. Schulz-Ekloff „Nonlinear optical effects of dye-loaded molecular sieves“

5 in Advanced Zeolite Science and Application Studies in Surface Sciences Catalysis, Vol. 85 (1994), 145 - 175). Eine weitere Methode zur irreversiblen Fixierung von Farbstoffen in Molekularsieben, die „ship-in-the-bottle-Synthese“, wurde z.B. von G. Meyer et al. beschrieben (Zeolites 4 (1984), 30).

Hierzu werden Übergangsmetall-ausgetauschte Zeolithe mit o-Phthalodinitril umgesetzt, wobei der Farbstoff (Cobalt-, Nickel- oder Kupfer-

10 Phthalocyanin) in den ca. 12 Å großen Superkäfigen des Faujasits gebildet wird. Da diese Superkäfige nur durch ca. 7 Å bis 8 Å große Öffnungen zugänglich sind, kann zwar das Phthalodinitril in die Hohlräume hineindiffundieren, ein Herausdiffundieren des gebildeten Farbstoffes ist jedoch aus
15 sterischen Gründen nicht mehr möglich.

Basierend auf dieser sog. „ship-in-the-bottle“-Synthesetechnik beschreiben WO 93/17965, DE 42 07 339 A1 und DE 41 31 447 A1 die Herstellung von auf Molekularsieben basierenden Farbmitteln. Es werden indigoide Farbstoffe, Azofarbstoffe sowie Chinizarinfarbstoffe in Molekularsiebe aus den Klassen Zeolithe und zeolithähnliche Materialien eingebaut.
20

Den beschriebenen Systemen und Verwendungszwecken gemein ist, dass die Lumineszenzstoffe ihre charakteristischen Eigenschaften behalten, die sie
25 auch in Lösungen oder als Pulver besitzen. Durch den Einbau in den Zeolithen werden insbesondere bei organischen Farbstoffen lediglich leichte Verschiebungen und Verbreiterungen der Spektralbanden beobachtet. Für die Anwendung als Markierung sind diese Effekte jedoch nicht von Vorteil. Da sie die Emissionsbanden zahlreicher verschiedener Lumineszenzstoffe über-

lappen, wird die Selektivität des Nachweises der Substanzen stark eingeschränkt. Obwohl chemisch unterschiedliche Stoffe vorliegen, sind die Unterschiede ihrer Emissionsbanden oft so gering, dass ihre Lumineszenz über einen breiten Spektralbereich mit aufwendigen Mitteln untersucht werden muss, damit eine Identifizierung überhaupt möglich ist. Für viele Anwendungen ist der Aufwand einer eindeutigen Identifizierung deshalb so hoch, dass er nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden kann.

Die US-A-5,488,582 beschreibt ein System, um die oben genannten Schwierigkeiten zu lösen. Hier werden Farbstoffe mit Streukörpern zusammengebracht, wobei die Konzentrationen der Farbstoffe und Streukörper derart gewählt sind, dass bei starker Anregung stimulierte Emissionsprozesse entstehen, die zu einer drastischen Verschmälerung des Lumineszenzspektrums führen. Auf diese Weise lassen sich verschiedene Farbstoffe unterscheiden, deren Lumineszenzspektren sich bei schwacher Anregung überlappen.

Die vorliegende Erfindung behandelt ein System, bei dem, wie in dem vorgenannten System die Linienbreite von Farbstoffen durch den Effekt der stimulierten Emission stark verringert wird, um in einem ausgewählten Spektralbereich eine möglichst große Anzahl charakteristischer schmalbandiger Lumineszenzlinien verschiedener Farbstoff-Matrix-Systeme unterscheiden zu können. Der Effekt wird - im Gegensatz zu dem oben beschriebenen System - jedoch nicht infolge von Streuprozessen in einer Matrix verursacht. Stattdessen werden die stimulierten Emissionsprozesse dadurch hervorgerufen, dass sich die Farbstoffe in einem Resonator befinden, der die Farbstoffe umschließt. Der Resonator wird von einem Molekularsieb-Kristallit gebildet, dessen Oberflächen die Lumineszenz der Farbstoffmoleküle einschließt. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen, auf Streuung beruhenden System wird die Lumineszenz deshalb auch nicht aus der ge-

samten Oberfläche des Molekularsieb-Kristalliten emittiert, sondern über Mikrodefekte in diesen Oberflächen ausgekoppelt.

5 Bei diesen Systemen handelt es sich um farbstoffbeladene Molekularsiebe, welche stimulierte Emission zeigen. Sie wurden erstmals auf der 10. Deutschen Zeolith-Tagung vorgestellt. Es handelte sich hierbei um mit Pyridin-2 beladene Molekularsiebe vom Typ AIPO-5. Der Effekt wurde ebenfalls an einem Molekularsieb AIPO-5 beobachtet, das mit Rhodamin dotiert und mittels „Crystallisation-Inclusion“ hergestellt wurde.

10 Diese Systeme eignen sich sehr vorteilhaft für Markierungsanwendungen, da ein teilcheninterner Resonator dazu benutzt wird, die Lumineszenzlinienbreite des Systems bei geeigneter Anregung stark zu verringern. Es lässt sich deshalb eine große Anzahl verschiedener Farbstoffe über die spektrale Lage
15 ihrer Lumineszenzspektren unterscheiden, so dass die Markierung einen Code bildet. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Idee können so unterschiedlichste Codierungssysteme gebildet werden. Beispielsweise kann ein Objekt mit verschiedenen der oben beschriebenen Partikel markiert werden. Die Codierung entsteht dabei durch das Vorhandensein bzw. Fehlen eines oder
20 mehrerer Partikel.

Es sind jedoch auch Codierungssysteme denkbar, bei welchen sowohl die Zahl als auch der Aufbau (Auswahl der Farbstoff-Molekularsieb-Kombination) variiert werden. Bei schwacher Anregung entsteht so ein undurchsichtiges und spektral nur schwer zu trennendes Mischspektrum. Erst bei
25 starker Anregung offenbaren die oben beschriebenen Partikel ihre besondere Eigenschaft und treten aus dem breitbandigen Lumineszenzspektrum der Mischung hervor.

Die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoff-Molekularsieb-Systeme zeigen sich erst bei intensiver optischer Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge. Aufgrund des Schwellenverhaltens der Systeme muss die optische Bestrahlungsstärke einen für die Systeme charakteristischen Schwellenwert überschreiten. Typische Schwellenwerte betragen $0,5 \text{ MW/cm}^2$. Als Anregungsquelle kommen Lichtquellen geeigneter Wellenlänge mit ausreichender Strahlungsleistung in Frage. Eine optische Vorrichtung kann verwendet werden, um das Licht der Anregungsquelle auf einen hinreichend kleinen Fleck zu konzentrieren und so die Bestrahlungsstärke der Systeme zu erhöhen.

Der Nachweis der Systeme muss den Nachweis mindestens einer der folgenden charakteristischen Eigenschaften der Systeme beinhalten, um eine Abgrenzung gegenüber herkömmlichen, nicht stimuliert emittierenden Lumineszenzstoffen zu ermöglichen.

Der charakteristische Intensitätsanstieg in einem schmalen Wellenlängenbereich bei überschwelliger Anregung kann bei Beobachtung durch das charakteristische Schwellenverhalten des Intensitätsanstiegs bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke mittels eines geeigneten spektral einengenden Elements im Nachweiskanal nachgewiesen werden.

Die charakteristische Lumineszenzlinienverschmälerung kann durch den Vergleich der Intensitäten in dem für das Farbstoffsystem charakteristischen engen Wellenlängenbereich mit der Intensität in anderen Wellenlängenbereichen nachgewiesen werden. Dies geschieht z.B. mittels eines Spektrometeraufbaus hinreichender spektraler Auflösung oder durch Messung in verschiedenen Nachweiskanälen, die durch geeignete spektral selektive Elemente die Intensität in dem benötigten Spektralbereich messen. Bei über-

schwelliger Anregung beobachtet man eine charakteristische Spektralverteilung mit einem Intensitätsmaximum bei der charakteristischen Wellenlänge bzw. charakteristische Intensitätsverhältnisse in den verschiedenen Kanälen, die mit herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffen nicht auftreten.

5

Die charakteristische Verkürzung der Lumineszenzlebensdauer bei der charakteristischen Wellenlänge des Farbstoffsystems auf typischerweise < 300 ps ermöglicht ebenfalls die Unterscheidung der Systeme von herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffen (typische Lebensdauer > 3 ns). Hierfür werden Anregungsquellen benötigt, deren Abschaltzeiten deutlich kürzer sind als die Lebensdauer der herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffe. Auch die Abklingzeiten von Detektor und Nachweiselektronik müssen vergleichbar schnell sein.

10

15 Als weitere charakteristische Eigenschaft der Systeme tritt die Sättigung des optischen Übergangs erst bei sehr viel höheren Lumineszenzintensitäten auf, so dass mit diesen Systemen wesentlich höhere Lumineszenzintensitäten beobachtet werden können als bei herkömmlichen Lumineszenzstoffen.

20

Die beschriebenen Molekularsiebe bilden bei geeigneter Synthese Mikrokristalle oder kristallähnliche Strukturen, die im Folgenden als Partikel bezeichnet werden. Die Partikel können direkt zur Markierung beliebiger Gegenstände, insbesondere von Wertpapieren, Pässen, Formularen, CDs oder sonstigen Produkten des täglichen Bedarfs benutzt werden. Die einfachste

25

Möglichkeit besteht dabei darin, die Partikel einer Druckfarbe zuzusetzen. Die Partikel können jedoch auch direkt dem Material des Gegenstandes zugesetzt werden. Dies ist beispielsweise sinnvoll, wenn der zu sichernde Gegenstand ein Werdokument, wie eine Banknote oder eine Ausweiskarte ist. Im Fall der Banknote werden die Pigmente der Papiermasse während der

Herstellung des Banknotenpapiers zugesetzt. Bei Ausweiskarten dagegegen kann eine der Deck- oder Inlettschichten im Volmen mit den Partikeln versetzt sein. Ebenso können die Partikel auch direkt in ein Polymer eingebettet werden.

Patentansprüche

1. Wertenokument, wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz, wobei die lumineszierende Substanz Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.
2. Wertenokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz verschiedene Partikel aufweist, die aus unterschiedlichen farbstoffbeladenen Molekularsieben bestehen.
3. Wertenokument nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Molekularsiebe mit Kanalstruktur, wie z.B. aus den Klassen Aluminophosphate eingesetzt werden.
4. Wertenokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffmoleküle aus der Klasse der Laserfarbstoffe eingesetzt werden.
5. Wertenokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Spektraleigenschaften des Farbstoffs durch Wahl der Endgruppen eingestellt wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Wertdokument, wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer

5 lumineszierenden Substanz. Die lumineszierende Substanz weist Partikel auf, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet. In diesem Resonator kann zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder

10 an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.

this Page Blank (uspto)